

US Patent Application based on PCT/EP03/11819
"ANTI-AHESIVE COATING FOR TREATING BANDAGES"

English translation of abstract of DE 100 15 600

A composite layer being resistant against elution is described, which comprises an anorganic xerogel, a polymeric compound being non-dissolvable in water and an organic blende composite. The layer can be used for protecting of or for providing a function to a material surface.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 15 600 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
D 06 M 15/21
D 06 M 11/79

②① Aktenzeichen: 100 15 600.2
②② Anmeldetag: 29. 3. 2000
④③ Offenlegungstag: 4. 10. 2001

DE 100 15 600 A 1

⑦① Anmelder:
Feinchemie GmbH Sebnitz, 01855 Sebnitz, DE

⑦④ Vertreter:
v. Bezold & Sozien, 80799 München

⑦② Erfinder:
Böttcher, Horst, Prof. Dr., 01169 Dresden, DE;
Trepte, Jörg, Dr., 01108 Dresden, DE; Kallies,
Karl-Heinz, 01855 Sebnitz, DE; Haufe, Helfried, Dr.,
01896 Pulsnitz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Auswaschbeständige Kompositschicht

⑤⑦ Es wird eine auswaschbeständige Kompositschicht beschrieben, die ein anorganisches Xerogel, eine wasserunlösliche polymere Verbindung und einen organischen Blendvermittler umfasst. Diese Schicht kann zum Schutz und zur Funktionalisierung von Materialflächen verwendet werden.

DE 100 15 600 A 1

Beschreibung

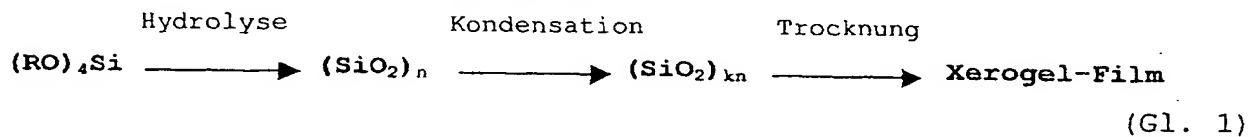
[0001] Die Erfindung betrifft eine auswaschbeständige Kompositschicht. Die Schicht kann zum Schutz und zur Funktionalisierung von Materialoberflächen verwendet werden.

[0002] Gegenwärtig werden große Anstrengungen unternommen, um z. B. textile, polymere, metallische, mineralische und lignocelluloschaltige Materialien durch eine Oberflächenbehandlung wirksam vor schädigenden chemischen, physikalischen (z. B. mechanischen, thermischen, elektromagnetischen) und biologischen Einflüssen zu schützen. Durch eine wirksame Oberflächenmodifizierung können für die genannten Materialien neue attraktive Einsatzmöglichkeiten erschlossen werden. Dabei sind Wirtschaftlichkeit und ökologische Unbedenklichkeit neben der Verbesserung der Qualitätsparameter entscheidende Voraussetzungen.

[0003] Durch die intensive Entwicklung der Sol-Gel-Technik (vgl. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel-Science, Academic Press 1990) in den letzten 10 Jahren ist man in der Lage, ökonomisch und mit guter Qualität, anorganische Oxid-Schichten aus entsprechenden Metalloxid-Solen auf beliebigen Materialoberflächen abzuscheiden:

Schema 1

Allgemeiner Sol-Gel-Prozeß zur Bildung von SiO_2 -Schichten



25 Precursor (I) Sol (II) Gel (III) ↓ ggf. Tempern
Oxid-Film

[0004] Hierbei stellt das Sol (II) die eigentliche Beschichtungslösung (ähnlich einem Lack) dar, das durch Neutralisation oder Lösungsmittelverdampfung ein lösungsmittelhaltiges Gel (III) bildet und in verschiedenen Trocknungsstufen durch Lösungsmittelfernung und Vernetzung erst in einen Xerogelfilm und nach Temperung in den reinen Oxid-Film übergeht.

[0005] Diese anorganischen Beschichtungen verbessern die mechanischen Eigenschaften und die Verschleißfestigkeit von organischen Materialoberflächen, wie es z. B. zur Imprägnierung von Textilien mit SiO_2 -Solen (EP 0095922) oder Al_2O_3 -Solen (JP 69017595) bzw. mit gemischten SiO_2 - Al_2O_3 -Solen beschrieben wurde (US 5336560).

[0006] Das Problem, insbesondere bei der Beschichtung von Textilfasern und organischen Polymeroberflächen, besteht darin, dass aufgrund der Wärmeempfindlichkeit der Fasern bzw. der Polymeren nur moderate Trocknungstemperaturen möglich sind, wodurch Xerogelstrukturen mit einem geringen Vernetzungsgrad resultieren, die noch quellfähig sind. Die Folge ist, dass derartige Gelschichten auf Textilien oder Polymeren sehr feuchtigkeitsempfindlich sind, d. h. es kommt zu Schichtablösungen bei Klimawechseltests oder bei der Behandlung mit Waschlösungen. Diese Tatsache ist ein großer Mangel und beeinträchtigt die universelle Einsetzbarkeit von Metalloxid-Solen zur Textilimprägnierung oder zum Schutz von Polymeroberflächen.

[0007] Bisher gibt es nur wenige Vorschläge, diesen Mangel zu beseitigen. Beispielsweise wird vorgeschlagen, zur Verbesserung der Auswaschfestigkeit von Wolle und Baumwolle anstelle der reinen Al_2O_3 oder SiO_2 -Sole Gemische beider zu verwenden (JP 45028036) bzw. textile Gewebe mit Polyisocyanat-Lösungen vorzubehandeln (FR 2005700).

[0008] Während der erste Vorschlag nach eigenen experimentellen Untersuchungen nur marginale Verbesserungen der Auswaschbeständigkeit ergibt, ist der zweite Vorschlag zur Herstellung oxidischer Schichten ungeeignet, da die polymere Komponente in großem Überschuß verwendet wird und damit die vorteilhaften Eigenschaften der anorganischen Beschichtung unterdrückt werden.

[0009] Aufgrund der genannten Mängel und des Fehlens geeigneter Lösungsvorschläge bestand also die Aufgabe darin, ein auswaschbeständiges Beschichtungsmittel, insbesondere für textile und polymere Materialien, zu entwickeln, das eine hohe Auswaschstabilität mit einer guten Haftung und Flexibilität auf unterschiedlichen Substraten verbindet und zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt.

[0010] Diese Aufgabe wird mit der auswaschbeständigen Kompositschicht gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

[0011] Die erfindungsgemäße auswaschbeständige Kompositschicht umfasst ein anorganisches Xerogel, eine wasserunlösliche polymere Verbindung und einen organischen Blendvermittler.

[0012] Es hat sich somit überraschenderweise herausgestellt, dass eine Kompositschicht dadurch eine hervorragende Auswaschbeständigkeit erhält, wenn das flexible schichtförmige Metalloxid-Xerogel mit einer wasserunlöslichen polymeren Verbindung und einem organischen Blendvermittler kombiniert wird.

[0013] Während die zugesetzte wasserunlösliche polymere Verbindung bereits Haftung und Auswaschstabilität verbessert, bewirkt der Blendvermittler eine zusätzliche Verbesserung der Haftung, Auswaschstabilität und der mechanischen Eigenschaften.

[0014] Blendvermittler werden bereits in erheblichem Umfang zur Kompatibilisierung organischer Polymermischungen (Blends) genutzt, um die gegenseitige Durchmischung und Wechselwirkung zweier normalerweise unverträglicher Polymerer zu erreichen und damit die Werkstoffeigenschaften von Polymermischungen (z. B. Schlagzähigkeit, Bruchdehnung) entscheidend zu verbessern, vgl. "Advances in Polymer Blends & Alloys Technologies" (MarTech, New York, 1996) bzw. C. Vocke et al., J. Appl. Polymer Sci. 70 (1998) 1923.

[0015] In der erfindungsgemäßen auswaschstabilen Kompositschicht werden nun erstmals Blendvermittler (blend compatibilizers) zur besseren Verknüpfung von organischen Polymeren mit einer polymeren anorganischen Xerogel-

Matrix eingesetzt und die vorteilhaften Auswirkungen auf die mechanische Stabilität und Auswaschstabilität nachgewiesen.

[0015] Damit besitzt die erfindungsgemäße auswaschstable Kompositschicht gegenüber dem Stand der Technik folgende Vorteile:

1. durch den Einsatz von Blendvermittlern wird eine bessere Vermischung, Durchdringung und Verschmelzung des organischen Polymers und des polymeren anorganischen Metalloxidgels in der Kompositschicht erreicht;
2. die Anwendung spezieller Blendvermittler bewirkt eine gute Haftung des modifizierten Kompositsols auf dem Substrat und eine hohe Auswaschstabilität. Dadurch verbessert sich auch die Auswaschstabilität von Additiven in der Sol-Gel-Schicht; und
3. der Einsatz spezieller Blendvermittler führt zu einer Verbesserung der mechanischen Schichteigenschaften.

[0016] Das anorganische Xerogel der erfindungsgemäßen auswaschbeständigen Kompositschicht kann ein Metalloxid-Xerogel aus SiO_2 , R-SiO_n , R_2SiO_n , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 oder deren Gemischen sein, wobei $\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Epoxyalkyl, Aminoalkyl, Isocyanatoalkyl, Chloralkyl, Alkenyl, Ureidoalkyl, Methacryloxyalkyl, Hydroxyalkyl, und/oder Acryloxyalkyl und $n = 1.5$ oder 1 bedeuten. Hierbei bewirkt der Einsatz gemischter Metalloxide insbesondere mit Al- und Zr-Oxid eine Verbesserung der mechanischen Schichteigenschaften (Härte, Abrieb).

[0017] Die Cokondensation mit Trialkoxysilanen R-Si(OR')_3 zu $\text{R-SiO}_{1.5}$ ermöglicht durch die Wahl des Restes R (mit $\text{R}' = \text{Alkyl}$) eine Funktionalisierung der Kompositschicht, z. B. $\text{R} = \text{Alkylreste}$ mit 1–18 C-Atomen erhöhen die wasserabweisende Wirkung der Schicht, $\text{R} = \text{Fluoralkylreste}$ mit 1–18 C-Atomen verstärken die schmutz- und wasserabweisende Wirkung der Beschichtung, $\text{R} = \text{epoxyfunktionalisierte Alkyl- oder Cycloalkylreste}$ und die anderen genannten funktionellen Gruppen ermöglichen durch die Vernetzung mit der Substratoberfläche eine zusätzliche Verbesserung der Haftung.

[0018] Die Cokondensation mit Dialkoxysilanen RSi(OR')_2 zu R_2SiO ($\text{R} = \text{Alkyl-}$, Arylrest, $\text{R}' = \text{Alkylrest}$) erhöht die Flexibilität und Elastizität der Beschichtung. Das ist für die Beschichtung flexibler textiler und polymerer Materialien von besonderer Bedeutung.

[0019] Zur Verbesserung der Haftung und Auswaschstabilität sowie zur Erhöhung der Auswaschstabilität von Additiven enthalten die Kompositschichten erfindungsgemäß wasserunlösliche organische Polymere vorzugsweise auf Basis von Polyacrylaten, Polymethylmethacrylaten, Phenolharzen oder Naturharzen, wie Kolophonium in einer Menge bis zu 50 Gew.-%. Wesentliche Voraussetzungen für den Einsatz in auswaschbeständigen Kompositschichten ist ihre (i) Unlöslichkeit in Wasser, (ii) gute Löslichkeit in Alkohol oder anderen, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, (iii) niedrige Glastemperatur sowie (iv) eine gute Verträglichkeit und Wechselwirkung mit dem Blendvermittler. Es ist zu erwarten, daß auch andere als die hier explizit genannten Polymere für den Einsatz in auswaschstabilen Kompositschichten geeignet sind, wenn sie die genannten Voraussetzungen (i)–(iv) erfüllen.

[0020] Je nach Art des Polymeren existiert ein optimales Mengenverhältnis bezüglich des Metalloxidgels. Ist die eingesetzte Polymermenge zu gering, d. h. unter 5 Gew.-% in der Schicht, ist die Auswaschstabilität zu gering. Ist die eingesetzte Polymermenge zu hoch, d. h. über 50%, verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften beträchtlich.

[0021] Die auswaschbeständigen Kompositschichten enthalten erfindungsgemäß zur Verbesserung der Auswaschstabilität und mechanischen Stabilität Blendvermittler, die sowohl mit dem organischen Polymer als auch mit der anorganischen Gelmatrix in Wechselwirkung treten und damit die beiden normalerweise nicht verträglichen Komponenten homogen vermischen und verschmelzen. Hierzu eignen sich besonders Blendvermittler auf Basis substituierter Oxazoline (z. B. Alkyloxazoline, Rizinusoxazolin, Rizinusoxazolinnaleinat) bzw. modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere (z. B. Styren-MSA-Copolymere, z. T. verestert mit PEO) in einer Menge bis zu 30 Gew.-%. Zur Entfaltung der vorteilhaften Eigenschaften des Blendvermittlers ist eine thermische Behandlung der Kompositschicht notwendig, die nach Art des textilen oder polymeren Materials mindestens 70°C betragen sollte, wobei die Effizienz durch den Zusatz geringer Mengen eines radikalbildenden Initiators wie Benzoylperoxid gesteigert werden kann. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Einsatzes der Blendvermittler sind eindeutig aus den nachfolgenden Beispielen mit den Tabellen 1 und 2 ersichtlich, die auf unterschiedlichen Textilien mit unterschiedlichen Kompositen und Blendvermittlern eine beträchtliche Verbesserung der Auswaschstabilität dokumentieren.

[0022] Die erfindungsgemäße auswaschbeständige Kompositschicht kann durch Additive, wie Farbstoffe, UV- oder IR-absorbierende Verbindungen, aromatische Öle, antiadhäsive Stoffe, magnetische Pigmente, bioaktive Wirkstoffe oder Biozide funktionalisiert sein. Beispielsweise können zur Farbgebung den Beschichtungsmitteln Farbstoffe oder Farbpigmente direkt oder in gelöster bzw. dispergierter Form zugemischt werden, z. B. für gelbe Schichten kann Sudangelb oder p-Aminoazobenzen (PAB), vgl. Beispiel 1, für rote Schichten Rhodamin B und für blaue Schichten Astrablau zugesetzt werden. Außerdem können speziell absorbierende Zusätze zugefügt werden, die den Schichten mikrowellenabsorbierende oder -reflektierende, IR- oder UV-absorbierende oder reflektierende, oder magnetische Eigenschaften verleihen. Ebenso können durch die Einlagerung von Diethyltoluamid, Citronellöl und/oder Minzöl insektenabwehrende oder aromatische Effekte, vgl. Beispiel 2, und durch die Einbettung biozider Substanzen antimikrobielle Wirkungen erzielt werden. Die Additive können direkt dem Kompositsol zugefügt sein, wodurch das Additiv nach dem Beschichten in der Gelmatrix immobilisiert wird. Im Vergleich zur reinen Metalloxid-Schicht führt der Zusatz von Polymeren und Blendvermittlern zu einer langsameren Freisetzung aus der Matrix, das für verschiedene Anwendungen ein zusätzlicher Vorteil ist.

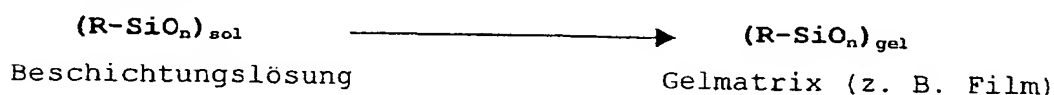
[0023] Als Träger der erfindungsgemäßen Kompositschichten können praktisch beliebige Substrate verwendet werden. Beispiele sind Papier, Karton, Textilien, Holz, Kunststoff, Keramik, Stein, Glas, Metall oder organische Materialien von beliebiger Dicke und geometrischer Gestalt.

[0024] Ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus dem auswaschbeständigen Beschichtungsmittel erfolgt vorteilhaft in folgenden Verfahrensschritten:

DE 100 15 600 A 1

- (1) Herstellung des Metalloxid-Sols (II) durch Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ (I) bzw. Cohydrolyse mit $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ und/oder $\text{R}^3\text{Si}(\text{OR}^1)_2$ bzw. Al-, Zr- oder Ti-Alkoholaten in einem wäßrig-organischen Lösungsmittel, vgl. (Gl. 1);
- (2) Zugabe des gelösten Polymers und des gelösten Blendvermittlers;
- (3) ggf. Zugabe von Additiven zur Funktionalisierung der Schicht; und
- (4) Beschichtung eines Substrates.

[0025] Während des Beschichtens der polymeren oder textilen Substrate mit der Beschichtungslösung erfolgt die Verdampfung des Sol-Lösungsmittels und dadurch eine Gelierung des Sols ("Sol-Gel-Prozeß") unter Ausbildung eines stabilen anorganischen Kompositfilms, vgl. auch (Gl. 1):



[0026] Die Beschichtung textiler, polymerer, metallischer, mineralischer und lignocellulosehaltiger Materialien kann durch alle üblichen und bekannten Beschichtungstechnologien wie Foulardieren, Tauchen, Sprühen oder Begießen oder durch entsprechende Imprägniertechniken erfolgen. Zur Verbesserung der Haftung insbesondere zu Oberflächen von synthetischen Polymeren ist eine zusätzliche physikalische Vorbehandlung (z. B. mit einem Gasplasma, Glimmen oder Corona-Aufladung) oder chemische Vorbehandlung (z. B. durch gasförmiges Fluor oder Primer der Struktur $\text{R-Si}(\text{OR})_3$, wobei R = Epoxyalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Aminoalkyl- und R' z. B. ein Alkylrest ist) vorteilhaft.

[0027] Zur Erhöhung der Schichtdicken ist es empfehlenswert, die Viskosität der Beschichtungslösung durch den Zusatz viskositätssteigernder Substanzen zu erhöhen. Dazu werden vorzugsweise lösliche Cellulosederivate zugesetzt. Bereits der Zusatz von 0,3% der alkohollöslichen Hydroxypropyl-cellulose steigert die Viskosität der Beschichtungslösung von 3 auf 30 mPa · s.

[0028] Für Polymerfolien mit strukturierter Oberfläche (z. B. Haftfolien für Klettverschlüsse) ist es zweckmäßig, die Folienbahn während des Beschichtungsvorganges über ein oder mehrere Umlenkwalzen zu führen, um durch das Aufspreizen der erhabenen Strukturelemente eine gleichmäßige Beschichtung der gesamten Oberfläche zu erreichen.

[0029] Als Schichtträger für die auswaschbeständigen Kompositschichten können mit den beschriebenen Beschichtungsverfahren Träger aus Papier, Karton, Textilien, Holz, Kunststoff, Keramik, Glas, Metall oder aus organischen Materialien beliebiger Dicke und geometrischer Gestalt verwendet werden.

[0030] Die Kompositschicht kann dann getrocknet und getempert werden. Zur Erreichung optimaler Schichteigenschaften und zur Entfaltung der vorteilhaften Eigenschaften des Blendvermittlers ist eine thermische Nachbehandlung der Kompositschicht notwendig, die nach Art des textilen oder polymeren Materials mindestens 70°C betragen sollte, wobei die Effizienz durch den Zusatz geringer Mengen eines radikalbildenden Initiators wie Benzoylperoxid und durch längere Zeiten und höhere Temperaturen bei der Temperung gesteigert werden kann.

[0031] Die Haftung der auswaschbeständigen Kompositschicht auf dem Substrat, und damit deren Auswaschbeständigkeit, kann zusätzlich dadurch erhöht werden, dass die Schicht auf einen Träger aufgetragen wird, der mit einem Primer der Struktur $\text{R-Si}(\text{OR})_3$ vorbehandelt wurde, wobei R = Epoxyalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Aminoalkyl- und R' z. B. ein Alkylrest ist.

[0032] Die erfindungsgemäßen auswaschbeständigen Kompositschichten können vorzugsweise für folgende Zwecke eingesetzt werden:

- (i) zur Ausstattung von Textilien, Folien und Polymermaterialien mit speziellen mikrowellenabsorbierenden oder -reflektierenden, IR- oder UV-absorbierenden oder -reflektierenden oder magnetischen Eigenschaften;
- (ii) zur Verbesserung der mechanischen Stabilität und Verschleißfestigkeit von Textilien, unbeschichteten bzw. metallisierten Polymeroberflächen, Naturprodukten wie Holz, Stroh, Schilf, Papier, Leder, Stein oder daraus hergestellten Gegenständen,
- (iii) zur Verbesserung der schmutzabweisenden Wirkung und Hydrophobierung von Textilien, unbeschichteten bzw. metallisierten Polymeroberflächen, Naturprodukten, wie von Holz, Stroh, Schilf, Papier, Leder, Stein oder daraus hergestellten Gegenständen,
- (iv) zur bioziden Ausstattung von Metall-, Glas- oder Steinoberflächen, Textilien, Polymermaterialien sowie von Holz, Leder, Papier oder daraus hergestellten Gegenständen,
- (v) zur Immobilisierung von Aromastoffen, Repellenzien, pharmazeutischen Wirkstoffen und biologisch aktiven Verbindungen sowie deren kontrollierte Freisetzung.

[0033] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Erhöhung der Auswaschstabilität von farbstoffhaltigen SiO_2 -Schichten

(a) Herstellung des farbstoffhaltigen SiO_2 -Sols

[0034] 100 ml Tetraethoxysilan, 420 ml 96% Ethanol werden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 20 ml 0,01 N Salzsäure gemischt und 20 h gerührt. Es entsteht ein SiO_2 -Sol mit ca. 5 Gew.-% SiO_2 (Sol A).

[0035] Zur Anfärbung des Sols werden 100 mg des gelben Farbstoffs p-Aminoazobenzol (PAB) in 100 ml A gelöst (farbiges Sol B).

DE 100 15 600 A 1

(b) Auswaschstabilität des farbstoffhaltigen Sols B

[0036] Wird das Sol B auf einen Träger, z. B. Cellulosegewebe, durch Tauchbeschichtung aufgetragen, erhält man gelbe Schichten, die nicht auswaschstabil sind. In einer Waschlösung, die 1% des Tensids Natriumdodecylsulfat enthält, werden im Dissolutionstester PTWS3 (Pharma Test) mit Paddelrührer, 200 Umdrehungen/min., 40°C, nach 1 h Auswaschen mehr als 90% des PAB ausgewaschen. Durch ICP-Untersuchungen wurde gefunden, dass parallel dazu der Si-Gehalt in der Waschlösung zunimmt. Das bedeutet, dass während des Auswaschens praktisch die farbige Sol-Gel-Schicht sukzessive vom Träger abgelöst wurde.

(c) Erhöhung der Auswaschstabilität durch Zusatz von Polymeren und Blendvermittlern

[0037] In 100 ml Sol B wurden 2.1 g des Polymers Novolak Plastaesin 98-786 (Kunstharzfabrik GmbH Erkner) gelöst (Sol C).

[0038] In 100 ml Sol C wurden 1.0 g des Blendvermittlers Loxamid® VEP 8515 (Henkel KGaA Düsseldorf), einem Ricinoloxazolinmaleinat, gelöst (Sol D).

[0039] Polyestergerewebe wurde durch Tauchbeschichtung (30 cm/min.) mit den Sollen B-D beschichtet, und nach Lufttrocknung 1 h bei 120°C getempert. Anschließend wurde nach 4 h Auswaschen mit 1% Natriumdodecylsulfatlösung im Dissolutionstester der ausgewaschene Farbstoffanteil bestimmt (reflexionsspektroskopischer Vergleich der Farbstoffdichte vor und nach Auswaschung auf dem Gewebe).

Tabelle 1 -

Auswaschergebnisse von farbstoffhaltigen Sol-Gel-Schichten

Sol	Zusammensetzung	ausgewaschener Anteil PAB
B	SiO ₂	26.5 %
C	SiO ₂ + Polymer	9.5 %
D	SiO ₂ + Polymer + Blendvermittler	1.0 %

Beispiel 2

Erhöhung der Auswaschstabilität von wirkstoffhaltigen SiO₂-Schichten

(a) Herstellung des wirkstoffhaltigen SiO₂-Sols

[0040] 560 ml Tetraethoxysilan, 350 ml 96% Ethanol werden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 90 ml 0.01 N Salzsäure gemischt und 20 h gerührt. Es entsteht ein SiO₂-Sol mit ca. 15 Gew.-% SiO₂ (Sol E).

[0041] In 100 ml des Sols E werden 1.6 g des flüssigen Insektenrepellenz Diethyltoluamid (DETA) und 1.6 g des Aromastoffes Citronellol (CITN) gelöst (wirkstoffhaltiges Sol F).

[0042] In 100 ml Sol F wurden 6 g des PMMA-Polymers Plexigum N742/Röhm GmbH Darmstadt gelöst (Sol G).

[0043] In 100 ml Sol G wurden 1.0 g des Blendvermittlers Leumal 536-40 (LEUNA-Harze GmbH), einem Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat, gelöst (Sol H).

[0044] Baumwollstreifen (20 × 100 mm²) wurden durch Tauchbeschichtung (30 cm/min) mit den Sollen F-H beschichtet, und nach 30 min Lufttrocknung 10 min bei 70°C getempert. Anschließend wurden die Teststreifen im Dissolutionstester bei 40°C mit 1% Natriumdodecylsulfat ausgewaschen und der Restgehalt an Wirkstoffen in den Streifen (der gleichzeitig ein Maß für die Auswaschstabilität der Sol-Gel-Schicht ist) nach Extraktion mit Aceton (20 min., 40°C, Ultraschallbad) gaschromatographisch bestimmt.

DE 100 15 600 A 1

Tabelle 2

Auswaschergebnisse (% Restgehalte an Diethyltoluamid und Citronellol)

Auswasch- zeit/min	Sol F (SiO ₂)		Sol G (SiO ₂ + Polymer)		Sol H (G+Blendvermittler)	
	DETA	CTN	DETA	CTN	DETA	CTN
0	100	100	100	100	100	100
30	12.3	13.7	69.1	83.0	77.2	90.2
60	9.1	10.1	45.1	58.3	60.1	87.0
120	0.5	0.6	23.5	42.5	28.4	52.7

Patentansprüche

1. Auswaschbeständige Kompositschicht, die ein anorganisches Xerogel, eine wasserunlösliche polymere Verbindung und einen organischen Blendvermittler umfasst.
2. Kompositschicht gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Xerogel aus SiO₂, R-SiO_n, R₂SiO_n, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ oder deren Gemischen besteht, wobei R = H, Alkyl, Aryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Epoxyalkyl, Aminoalkyl, Isocyanatoalkyl, Chloralkyl, Alkenyl, Ureidoalkyl, Methacryloxyalkyl, Hydroxyalkyl und/oder Acryloxyalkyl und n = 1,5 oder 1 bedeuten.
3. Kompositschicht gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen organischen Polymere Polyacrylate, Polymethacrylate, Phenolharze oder Naturharze sind und bis zu 50 Gew.-% enthalten sind.
4. Kompositschicht gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Blendvermittler auf der Basis substituierter Oxazoline bzw. Maleinsäureanhydrid-Copolymerer vorliegen und bis zu 30 Gew.-% enthalten sind.
5. Kompositschicht gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Additive, wie Farbstoffe, UV- oder IR-absorbierende Verbindungen, aromatische Öle, antiadhäsive Stoffe, magnetische Pigmente, bioaktive Wirkstoffe oder Biozide enthalten sind.
6. Kompositschicht gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Schicht auf einem Träger aus Papier, Karton, Textilien, Holz, Kunststoff, Keramik, Stein, Glas, Metall oder aus organischen Materialien beliebiger Dicke und geometrischer Gestalt befindet.
7. Verfahren zur Herstellung einer auswaschbeständigen Kompositschicht gemäß Anspruch 1, das folgende Schritte umfasst:
 - (1) Herstellung eines Metalloxid-Sols in einem wässrigen Lösungsmittel;
 - (2) Zugabe von gelösten Polymeren und des gelösten Blendvermittlers;
 - (3) ggf. Zugabe von Additiven zur Funktionalisierung der Schicht; und
 - (4) Beschichtung eines Substrats.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositschicht getrocknet und getempert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Additive Farbstoffe, UV- oder IR-absorbierende Verbindungen, aromatische Öle, antiadhäsive Stoffe, magnetische Pigmente, bioaktive Wirkstoffe oder Biozide hinzugegeben werden.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat vor der Beschichtung einer Plasma- oder Corona-Behandlung unterzogen wird oder mit einem Primer der Struktur R-Si(OR')₃ vorbehandelt wird, worin R = Epoxyalkyl, Mecaptoalkyl oder Aminoalkyl und R' ein Alkylrest ist.
11. Verwendung einer auswaschbeständigen Kompositschicht nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 oder einer nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10 hergestellten auswaschbeständigen Kompositschicht zur Ausstattung von Textilien, Folien und Polymermaterialien mit speziellen mikrowellenabsorbierenden oder -reflektierenden, IR- oder UV-absorbierenden oder -reflektierenden oder magnetischen Eigenschaften, zur Verbesserung der mechanischen Stabilität und Verschleißfestigkeit von Textilien, unbeschichteten bzw. metallisierten Polymeroberflächen, Naturprodukten, wie von Holz, Stroh, Schilf, Papier, Leder, Stein oder daraus hergestellten Gegenständen, zur Verbesserung der schmutzabweisenden Wirkung und Hydrophobierung von Textilien, unbeschichteten bzw. metallisierten Polymeroberflächen, Naturprodukten, wie von Holz, Stroh, Schilf, Papier, Leder, Stein oder daraus hergestellten Gegenständen, zur bioziden Ausstattung von Metall-, Glas- oder Steinoberflächen, Textilien, Polymermaterialien sowie von Holz, Leder, Papier oder daraus hergestellten Gegenständen, zur Immobilisierung von Aromastoffen, Repellenzien, pharmazeutischen Wirkstoffen, Farbstoffen, Bioziden, biologisch aktiven Verbindungen sowie deren kontrollierte Freisetzung.